

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 78100456.9

51 Int. Cl.²: C 07 D 303/08, C 07 D 301/14

22 Anmeldetag: 20.07.78

30 Priorität: 28.07.77 DE 2734085

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

71 Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL

71 Anmelder: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt
vormals Roessler
Postfach 2644
D-6000 Frankfurt/M. (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL

72 Erfinder: Rauleder, Gebhard, Dr.
Cheruserstrasse 31
D-4000 Düsseldorf. (DE)

72 Erfinder: Seifert, Hermann, Dr.
Ruwegasse 4
D-5000 Köln 80. (DE)

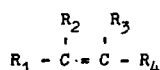
72 Erfinder: Kastenhuber, Hubert, Dr.
Stettinerstrasse 6
D-5040 Brühl. (DE)

72 Erfinder: Prescher, Günter, Dr.
Grünausrasse 11
D-6450 Hanau. (DE)

74 Vertreter: Dill, Erwin, Dr.
c/o Bayer AG Zentralbereich Patente
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

64 Verfahren zur Herstellung von halogenalkylsubstituierten Oxiranen.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von halogenalkylsubstituierten Oxiranen aus halogenalkylsubstituierten Olefinen und Percarbonsäuren in organischer Lösung in hohen Ausbeuten und großer Reinheit welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein chloralkyloder bromalkylsubstituiertes Monoolefin der allgemeinen Formel



mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Percarbonsäure in einem chlorierten, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff bei einem Molverhältnis von Monoolefin zu Percarbonsäure von 1,1 : 1 bis 10 : 1 und bei einer Temperatur von 30 bis 100°C umgesetzt.

EP 0 000 554 A1

BAYER AG
5090 Leverkusen

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-
SCHEIDEANSTALT vormals ROESSLER
6000 Frankfurt/M.

Leverkusen/Frankfurt, den 27. JULI

Dz/AB

Verfahren zur Herstellung von halogenalkylsubstituierten
Oxiranen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von halogenalkylsubstituierten Oxiranen aus halogenalkylsubstituierten Olefinen und Percarbonsäuren.

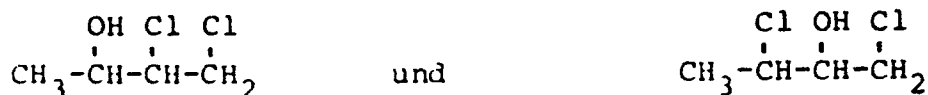
Halogenalkylsubstituierte Oxirane finden Verwendung auf
5 dem Gebiet der Lacke und Kunststoffe und als organische Zwischenprodukte.

Es ist bekannt, chloralkylsubstituierte Oxirane aus den entsprechenden Olefinen nach dem Chlorhydrinverfahren herzustellen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß uner-
10 wünschte chlorierte Nebenprodukte und umweltbelastende Salzabfälle gebildet werden (Ullmanns Encyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 10, S. 565, linke Spalte, Zeile 1 ff., insbesondere 3. 13-15; DAS 1 543 174, Spalte 2, Zeile 15 ff., insbesondere 3. 32-35).

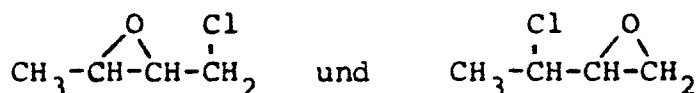
15 Häufig ist es auch schwierig, nach der Chlorhydrinmethode definiert ein einziges Reaktionsprodukt herzustellen. So führt die Umsetzung von 4-Chlorbuten-(2) mit unterchloriger

Le A 17 775/
7102 PV
(Ausland)

Säure zu einem Gemisch von zwei Produkten, die durch nachstehende Formeln gekennzeichnet seien:



- Demgemäß liefert die nachfolgende Dehydrohalogenierung
 5 dieses Gemisches mit einer Base ein Gemisch von zwei isomeren Oxiranen, wie nachstehende Formeln veranschaulichen (DAS 1 056 596, Spalte 1, Zeile 53 bis Spalte 2, 3-43):



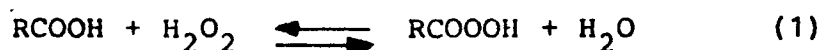
- Weiterhin ist es bekannt, Olefine mit Hilfe einer Percarbonsäure in die entsprechenden Oxirane umzuwandeln. (N.
 10 Prileschajew, Ber. dtsh. Chem. Ges. 42, 4811 (1909)).

- Bei dieser Reaktion handelt es sich um einen elektrophilen Angriff des Oxidationsmittels auf das Olefin. (K. D. Bingham, G. D. Meakins, G. H. Whitham, Chem. Commun. (1966, S 445
 15 und 446).) Aus diesem Grunde nimmt die Reaktivität des Olefins mit fallender Nucleophilie der Doppelbindung ab. Deshalb erschweren elektronegative Substituenten in α -Stellung zur C=C-Doppelbindung die Epoxidation. (S. N. Lewis in R. L. Augustin, "Oxidation", Vol. I, Seite 227, insbesondere
 20 S. 227, 3. 9-13, Marcel Dekker, New York (1969).) Halogenalkylsubstituierte Olefine lassen sich daher mit Percarbonsäuren nicht ohne weiteres epoxidieren. Infolge der geringen Reaktionsfähigkeit ihrer Doppelbindung sind hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erforderlich, was zur
 25 Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Dihydroxy- und Hydroxyacyloxy-Derivaten der Ausgangsprodukte Anlaß

gibt. (S. N. Lewis in R. L. Augustin, "Oxidation", Vol. I, Seite 233, insbesondere 3. 6-11, Marcel Dekker, New York 1969).

5 So ist insbesondere im Hinblick auf Art und Durchführung der Reaktion zwischen einem halogenalkylsubstituierten Olefin und einer Percarbonsäure die Struktur und Herstellungsweise der verwendeten Percarbonsäure von großer Bedeutung.

Bekanntlich lassen sich niedere aliphatische Percarbonsäuren in einer Gleichgewichtsreaktion aus Carbonsäure
10 und Wasserstoffperoxid gemäß Gleichung (1) herstellen. (D. Swern, in "Organic Peroxides", Vol. 1, S. 61, Wiley Interscience 1971)



Mit Ausnahme von stärkeren Carbonsäuren wie Ameisensäure
15 und Trifluoressigsäure benötigt man zur schnellen Einstellung des Gleichgewichtes starke Säuren, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und andere, als Katalysator (S. N. Lewis in R. L. Augustin "Oxidation", Vol. I, S. 216 ("C. Peracids"), Marcel Dekker, New York 1969). Die Umsetzung
20 von Olefinen mit z. B. nach dieser Methode hergestellter Peressigsäure führte jedoch nicht zu Oxiranen, sondern zu α -Glykolen und Hydroxyacetaten (J. Böseken, W. C. Smit und Gaster, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 32 377-383 (1929).) Die im Reaktionsgemisch vorhandene Mineralsäure katalysiert
25 die Aufspaltung des primär gebildeten Oxirans (D. Swern "Organic Peroxides", Wiley Interscience 1971, Vol. 2, S. 436), was besonders bei reaktionsträgen Olefinen, wie halogenalkylsubstituierten Olefinen, bei deren Umsetzung hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten nötig sind, zu Oxiran-
30 verlusten führen kann.

Perameisensäure läßt sich ohne zusätzlichen Katalysator aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure herstellen (S. N. Lewis in R. L. Augustin, "Oxidation", Vol. I, S. 217, erster Absatz, Marcel Dekker, New York 1969). Die Umsetzung von
5 α -chloralkylsubstituierten Olefinen mit dieser mineral-säurefreien Percarbonsäure lieferte jedoch das entsprechende Epoxid auch nur zu niedrigen Ausbeuten. So wurde zur Epoxidation von 3,4-Dichlorbuten-(1) eine aus 90 %-iger Ameisensäure und 85 %-igem Wasserstoffperoxid hergestellte Per-
10 ameisensäure verwendet. Nach fünf Stunden Reaktionsdauer bei 60°C wurde 2-(1,2-Dichloräthyl-)oxiran in 30 %-iger Ausbeute erhalten (E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1959 S. 248 bis 256, insbesondere S. 250, Z. 19).

In neuerer Zeit ist ein Verfahren zur Herstellung von ali-
15 phatischen Chlorepxiden durch Umsetzung eines Allylchlor-kohlenwasserstoffs, welcher ein Chloratom in Nachbarstellung zur Doppelbindung besitzt, mit einer organischen Perverbindung, die frei von anorganischen Verunreinigungen ist, bekannt geworden (DAS 1 056 596). Die dabei verwendeten
20 Perverbindungen sind "reine Peressigsäure, Perpropionsäure oder Acetaldehydmonoperacetat im Gemisch mit Acetaldehyd und/oder Aceton". (DAS 1 056 596, Spalte 10, Z. 32-35.) Die Epoxidierung gemäß dem Verfahren der DAS 1 056 596 von
in Allylstellung chlosubstituierten Olefinen mit Acetaldehyd-
25 monoperacetat liefert die entsprechenden Oxirane in Ausbeuten bezogen auf die Perverbindung je nach Olefin zwischen 17 % und 56 %. (DAS 1 056 596, Spalte 5 bis 7, Zeile 35 ff., Beispiel 1, 3, 4 und 6).

Die bei diesem Verfahren zur Epoxidation verwendete Per-
30 essigsäure und Perpropionsäure wird gelöst in einem inerten

organischen Lösungsmittel eingesetzt. Wie an anderer Stelle beschrieben, können bei diesem Verfahren als typische inerte Lösungsmittel unter anderem Aceton, Äthylacetat, Butylacetat und Dibutyläther verwendet werden (US-P. 3 150 154, 5 Spalte 3, Zeile 1-3).

Mit den gemäß dem Verfahren der DAS 1 056 596 hergestellten Persäuren lassen sich Allylchlorkohlenwasserstoffe epoxidieren; die Ausbeuten an Oxiranen sind jedoch niedrig; der Persäure-Umsatz ist unvollständig. Er beträgt in den angegebenen Beispielen nur etwa 90 % und die Reinheit der 10 isolierten Oxirane ist für technische Verwendung ungenügend. So wird in der DAS 1 056 596 im Beispiel 5, Spalte 7, Zeile 5 ff. die Epoxidation von 3-Chlor-1-buten mit einer Lösung von Peressigsäure in Aceton beschrieben. Der Persäure- 15 Umsatz beträgt nach zehnstündiger Reaktionsdauer 91 %. Das Oxiran wird mit einer Reinheit von 90,5 % in 68 %-iger Ausbeute isoliert.

In der Brit. PS 784 620 wird im Beispiel VII, Seite 7, Zeile 5 ff., die Herstellung von 3,4-Dichloro-1,2-epoxybutan 20 durch Umsetzung von 3,4-Dichlor-1-buten mit Peressigsäure in Aceton beschrieben. Danach beträgt der Persäure-Umsatz 89 % und die Epoxid-Ausbeute 75 %. Die Reinheit des Epoxids wird mit 93,3 % angegeben. In der Brit. PS 784 620 wird im Beispiel IX, Seite 7, Zeile 85 ff. auch über die Epoxi- 25 dation eines Olefins mit Perpropionsäure berichtet. Danach wurde nach der Umsetzung von Crotylchlorid mit einer Lösung von Perpropionsäure in Äthylpropionat das 1-Chloro-2,3-epoxybutan in 56 %-iger Ausbeute erhalten. Der Persäure-Umsatz betrug 90 %.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß man halogenalkyl-substituierte Oxirane aus halogenalkylsubstituierten Olefinen und Percarbonsäuren in organischer Lösung in hohen Ausbeuten und großer Reinheit herstellen kann, wenn man ein chloralkyl- oder bromalkyl-substituiertes Monoolefin der allgemeinen Formel.



worin

R_1 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Monochlor- C_1 -bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 -bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_5 -bis C_7 -Cycloalkyl, Monobrom- C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Dichlor- C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Dibrom- C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl bedeuten,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl und Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl stehen, wobei die Reste

R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen der $C = C$ -Doppelbindung einen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können,

und wobei mindestens einer der Reste
 R_1 bis R_4 ein Chlor oder Brom enthaltender
 Alkyl- oder Cycloalkyl-Rest der genannten
 Art ist,

5 mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome ent-
 haltenden Percarbonsäure in einem chlorierten, 1 bis 8
 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff bei einem
 Molverhältnis von Monoolefin zu Percarbonsäure wie 1,1
 bis 10 : 1 und bei einer Temperatur von 30°C bis 100°C
 10 umgesetzt.

Bevorzugt wird ein chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes
 Monoolefin mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Im Rahmen der Verbindungen der Formel (I) kommen bei-
 spielsweise Verbindungen der folgenden Formeln besonders
 15 in Betracht:



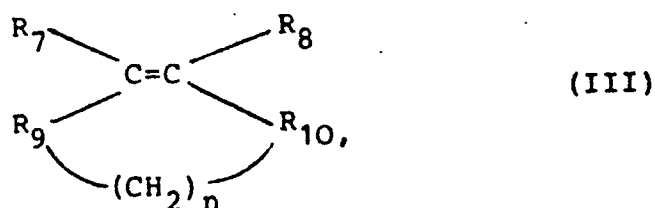
worin

R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1 - bis C_5 -Alkyl,
 Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 - bis
 20 C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl oder
 Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl bedeuten,

wobei die Reste R_5 und R_6 zusammen mit
 der Gruppe $CH=CH$ zu einem Ring verknüpft
 sein können,

25 und wobei mindestens einer der Reste R_5 und
 R_6 Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom-

C₁- bis C₅-Alkyl, Dichlor-C₁- bis C₅-Alkyl
oder Dibrom-C₁- bis C₅ Alkyl bedeutet;



worin

- 5 R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkyl, Monochlor-C₁- bis C₅-Alkyl, Monobrom-C₁- bis C₅-Alkyl, Dichlor-C₁- bis C₅- Alkyl oder Dibrom-C₁- bis C₅-Alkyl bedeuten,
- 10 R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander einen Methylen-, Chlormethylen-, Brommethylen-, 1,2-Dichlor-äthylen- oder 1,2-Dibrommethylen-Rest darstellen,
- 15 n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, und wobei mindestens einer der Reste R₇ - R₁₀ einen Chlor oder Brom enthaltenden Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylen-Rest der genannten Art darstellt.

Im einzelnen seien als halogenalkylsubstituierte Monoolefine genannt:

- 2-Chlormethyl-propen, 3-Chlor-2-chlormethyl-propen, 3-Chlor-1-buten, 1-Chlor-2-buten, 1,4-Dichlor-2-buten, 3,4-Dichlor-1-buten, 3-Chlor-1-penten, 4-Chlor-2-penten, 1-Chlor-2-penten, 1,4-Dichlor-2-penten, 3,4-Dichlor-1-penten, 1,2-Dichlor-3-penten, 3-Chlor-1-cyclopenten, 1,4-Dichlor-2-cyclopenten, 3-Chlor-1-hexen, 1-Chlor-2-hexen, 1,4-Dichlor-2-hexen, 3,4-Dichlor-1-hexen, 2-Chlor-3-hexen, 2,5-Dichlor-3-hexen, 3-Chlor-1-cyclohexen, 1,4-Dichlor-2-cyclohexen, 1-Chlor-2-hepten, 3-Chlor-1-hepten, 3,4-Dichlor-1-hepten, 1,4-Dichlor-2-hepten, 2-Chlor-3-hepten, 2,5-Dichlor-3-hepten, 3-Chlor-1-cyclohepten, 1,4-Dichlor-2-cyclohepten, 1-Chlor-2-octen, 3-Chlor-1-octen, 1,4-Dichlor-2-octen, 2,5-Dichlor-3-octen, 2-Chlor-3-octen, 3-Chlor-4-octen, 3,6-Dichlor-4-octen, 3-Chlor-1-cycloocten, 1,4-Dichlor-2-cycloocten, 1-(1-Chlor-cyclohexyl)-äthen, 1-Chlor-2-nonen, 3-Chlor-1-nonen, 1,4-Dichlor-2-nonen, 2-Chlor-3-nonen, 2,5-Dichlor-3-nonen, 3-Chlor-4-nonen, 6-Chlor-4-nonen, 3,6-Dichlor-4-nonen, 1-Chlor-3-decen, 3-Chlor-1-decen, 4-Chlor-2-decen, 1,4-Dichlor-2-decen, 2-Chlor-3-decen, 2,5-Dichlor-3-decen, 5-Chlor-3-decen, 6-Chlor-4-decen, 3,6-Dichlor-4-decen, 4-Chlor-5-decen, 4,7-Dichlor-5-decen, 1-Chlor-3-undecen, 3-Chlor-1-undecen, 1,4-Dichlor-2-undecen, 2-Chlor-3-undecen, 4-Chlor-2-undecen, 2,5-Dichlor-3-undecen, 5-Chlor-3-undecen, 6-Chlor-4-undecen, 4-Chlor-5-undecen, 4,7-Dichlor-5-undecen, 5-Chlor-6-undecen, 5,8-Dichlor-6-undecen, 1-Chlor-3-dodecen, 3-Chlor-1-dodecen, 1,4-Dichlor-2-dodecen, 2-Chlor-3-dodecen, 4-Chlor-2-dodecen, 2,5-Dichlor-3-dodecen, 5-Chlor-3-dodecen, 6-Chlor-4-dodecen, 4-Chlor-5-dodecen, 4,7-Dichlor-5-dodecen, 5-Chlor-6-dodecen, 5,8-Dichlor-6-dodecen, 5,7-Dichlor-6-dodecen, 7-Chlor-5-dodecen; 2-Brommethyl-propen, 3-Brom-2-

- brommethyl-propen, 3-Brom-1-buten, 1-Brom-2-buten, 1,4-Dibrom-2-buten, 3,4-Dibrom-1-buten, 3-Brom-1-penten, 4-Brom-2-penten, 1-Brom-2-penten, 1,4-Dibrom-2-penten, 3,4-Dibrom-1-penten, 1,2-Dibrom-3-penten, 3-Brom-1-cyclopenten, 1,4-Dibrom-2-cyclopenten, 3-Brom-1-hexen, 1-Brom-2-hexen, 1,4-Dibrom-2-hexen, 3,4-Dibrom-1-hexen, 2-Brom-3-hexen, 2,5-Dibrom-3-hexen, 3-Brom-1-cyclohexen, 1,4-Dibrom-2-cyclohexen, 1-Brom-2-hepten, 3-Brom-1-hepten, 3,4-Dibrom-1-hepten, 1,4-Dibrom-2-hepten, 2-Brom-3-hepten, 2,5-Dibrom-3-hepten, 3-Brom-1-cyclohepten, 1,4-Dibrom-2-cyclohepten, 1-Brom-2-octen, 3-Brom-1-octen, 1,4-Dibrom-2-octen, 2,5-Dibrom-3-octen, 2-Brom-3-octen, 3-Brom-4-octen, 3,6-Dibrom-4-octen, 3-Brom-1-cycloocten, 1,4-Dibrom-2-cycloocten, 1-(1-Brom-cyclohexyl)-äthen, 1-Brom-2-nonen, 3-Brom-1-nonen, 1,4-Dibrom-2-nonen, 2-Brom-3-nonen, 2,5-Dibrom-3-nonen, 3-Brom-4-nonen, 6-Brom-4-nonen, 3,6-Dibrom-4-nonen, 1-Brom-3-decen, 3-Brom-1-decen, 4-Brom-2-decen, 1,4-Dibrom-2-decen, 2-Brom-3-decen, 2,5-Dibrom-3-decen, 5-Brom-3-decen, 6-Brom-4-decen, 3,6-Dibrom-4-decen, 4-Brom-5-decen, 4,7-Dibrom-5-decen, 1-Brom-3-undecen, 3-Brom-1-undecen, 1,4-Dibrom-2-undecen, 2-Brom-3-undecen, 4-Brom-2-undecen, 2,5-Dibrom-3-undecen, 5-Brom-3-undecen, 6-Brom-4-undecen, 4-Brom-5-undecen, 4,7-Dibrom-5-undecen, 5-Brom-6-undecen, 5,8-Dibrom-6-undecen, 1-Brom-3-dodecen, 3-Brom-1-dodecen, 1,4-Dibrom-2-dodecen, 2-Brom-3-dodecen, 4-Brom-2-dodecen, 2,5-Dibrom-3-dodecen, 5-Brom-3-dodecen, 6-Brom-4-dodecen, 4-Brom-5-dodecen, 4,7-Dibrom-5-dodecen, 5-Brom-6-dodecen, 5,8-Dibrom-6-dodecen, 5,7-Dibrom-6-dodecen, 7-Brom-5-dodecen.

Besonders geeignet zur Umsetzung mit Percarbonsäuren gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sind chloralkyl- oder bromalkylsubstituierte Monoolefine der Formel



worin

- 5 R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff,
 C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_1 -
 bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 - bis C_5 -
 Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl
 oder Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl
 bedeuten,
 wobei mindestens einer der Reste R_{11}
 10 und R_{12} für Monochlor- C_1 - bis C_5 -
 Alkyl, Monobrom- C_1 -bis C_5 -Alkyl,
 Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl oder
 Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl steht.

Im einzelnen seien beispielsweise genannt:

- 15 2-Chlormethyl-propen, 3-Chlor-2-chlormethyl-propen,
 3-Chlor-1-buten, 1-Chlor-2-buten, 1,4-Dichlor-2-
 buten, 3,4-Dichlor-1-buten, 3-Chlor-1-penten,
 4-Chlor-2-penten, 1-Chlor-2-penten, 1,4-Dichlor-2-
 penten, 3,4-Dichlor-1-penten, 1,2-Dichlor-3-penten,
 20 3-Chlor-1-hexen, 1-Chlor-2-hexen, 1,4-Dichlor-2-
 hexen, 3,4-Dichlor-1-hexen, 2-Chlor-3-hexen,

- 2,5-Dichlor-3-hexen, 3-Chlor-1-cyclohexen, 1,4-Dichlor-2-cyclohexen; Allylbromid, 2-Brommethyl-propen, 3-Brom-2-brommethyl-propen, 3-Brom-1-buten, 1-Brom-2-buten, 1,4-Dibrom-2-buten,
- 5 3,4-Dibrom-1-buten, 3-Brom-1-penten, 4-Brom-2-penten, 1,4-Dibrom-2-penten, 3,4-Dibrom-1-penten, 1,2-Dibrom-3-penten, 3-Brom-1-hexen, 1-Brom-2-hexen, 1,4-Dibrom-2-hexen, 3,4-Dibrom-1-hexen, 2-Brom-3-hexen, 2,5-Dibrom-3-hexen,
- 10 3-Brom-1-cyclohexen, 1,4-Dibrom-2-cyclohexen.

Ganz besonders sind zur Umsetzung mit Percarbon-säuren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 1,4-Dichlor-2-buten, 1,4-Dibrom-2-buten und 3,4-Dichlor-1-buten geeignet.

- 15 Als Lösungsmittel können die verschiedensten chlorierten Kohlenwasserstoffe verwendet werden, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff, 1-Chloräthan, 1,2-Dichlor-äthan, 1,1-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachlor-
- 20 äthan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 2,3-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2,3-Tetrachlor-

propan, Butylchlorid, 1,2-Dichlorbutan, 1,4-Dichlorbutan, 2,3-Dichlorbutan, 1,3-Dichlorbutan, 1,2,3,4-Tetrachlorbutan, tert. Butylchlorid, Amylchlorid, 1,2-Dichlorpentan, 1,5-Dichlorpentan, 1,2,3,4-Tetrachlorpentan, Cyclopentylchlorid, 5 1,2-Dichlorcyclopentylchlorid, Hexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan, 1,2,3,4-Tetrachlorhexan, 1,2,5,6-Tetrachlorhexan, Cyclohexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, Chlorbenzol, Heptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, 1,2,3,4-Tetrachlorheptan, Cycloheptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, Octylchlorid, 10 1,2-Dichloroctan, 1,2,3,4-Tetrachloroctan, Cyclooctylchlorid, und 1,2-Dichloroctan.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorpropan. Besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist 1,2-Dichlorpropan. Verwendet 15 werden können auch Lösungsmittelgemische chlorierter Kohlenwasserstoffe.

Erfindungsgemäß verwendbare Persäuren sind Perpropionsäure, Perbuttersäure und Perisobuttersäure. Bevorzugt verwendet werden Perpropionsäure und Perisobuttersäure. Besonders 20 bevorzugt ist Perpropionsäure. Die Herstellung der mineral-säurefreien Persäuren in einem der genannten organischen Lösungsmittel kann z. B. nach dem in der DOS 2 262 970 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Im allgemeinen arbeitet man bei der praktischen Durchführung 25 des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Temperaturbereich von 30-100°C. Bevorzugt arbeitet man bei 60-80°C, besonders bevorzugt bei 65-75°C. In Sonderfällen können auch die angegebenen Temperaturen unter- oder überschritten werden.

Neben der Arbeitsweise unter isothermen Bedingungen, d. h. Einhaltung einer einheitlichen Temperatur im gesamten Reaktionsgemisch, kann man die Umsetzung auch unter Ausbildung eines sogenannten Temperaturgradienten durchführen, der im allgemeinen mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Man kann aber auch die Reaktion so führen, daß sich mit dem Fortschreiten der Reaktion ein Gradient fallender Temperatur ausbildet.

Das Molverhältnis von Olefin zu Persäure beträgt erfindungsgemäß 1,1 : 1 bis 10 : 1. Bevorzugt wird ein Molverhältnis von 1,25 : 1 bis 5 : 1 angewendet. Ganz besonders vorteilhaft ist es, ein Molverhältnis von 1,5 bis 3,0 Mol Olefin je Mol Persäure anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei den verschiedensten Drücken durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Normaldruck; das Verfahren kann jedoch auch bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden.

Der Wassergehalt der zur Epoxidation verwendeten Percarbonsäure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Geringe Wassermengen bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen nicht störend. Geeignet ist beispielsweise eine Percarbonsäure mit einem Wassergehalt von bis zu 2 Gew.-%. Vorzugsweise verwendet man eine Percarbonsäurelösung, die weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-%.

Der Wasserstoffperoxidgehalt der angewendeten Percarbonsäure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Er kann bis zu

2 Gew.-% betragen. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung mit einer Percarbonsäurelösung durchzuführen, die einen Wasserstoffperoxidgehalt unterhalb 0,3 % aufweist.

- 5 Der Mineralsäuregehalt der zur Umsetzung gelangenden Percarbonsäurelösung soll möglichst niedrig sein. Vorteilhaft ist es, die Reaktion mit einer Percarbonsäurelösung durchzuführen, die einen Mineralsäuregehalt unterhalb 50 ppm besitzt. Besonders vorteilhaft ist ein Mineralsäuregehalt
10 von weniger als 10 ppm.

Die Durchführung der Reaktion kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Umsetzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen wie Rührwerkskessel, Siedereaktoren, Röhrenreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Schleifenreaktoren erfolgen.
15

Als Werkstoffe für die Durchführung der Verfahren können Glas, Edelstähle oder emailliertes Material verwendet werden.

- Schwermetallionen im Reaktionsgemisch katalysieren die Zersetzung der Percarbonsäure. Man setzt deshalb der Percarbonsäurelösung in allgemeinen Substanzen zu, die die Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren. Bekannte Substanzen solcher Art sind Gluconsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Natriumsilicat, Natriumpyrophosphat, Natriumhexametaphosphat, Dinatriumdihydroxyethylpyrophosphat oder Na_2
20 (2-Äthyl-hexyl₅(P_3O_{10})₂ (DAS 1 056 596, Spalte 4, Zeile 60 ff.).
25

Das halogenalkylsubstituierte Olefin kann auf verschiedene Art in die für die Umsetzung verwendete Vorrichtung eingebracht

werden. Man kann es gemeinsam mit der Percarbonsäurelösung in den Reaktor geben oder man führt die beiden Komponenten getrennt voneinander dem Reaktor zu. Weiterhin ist es möglich, das Olefin und die Percarbonsäurelösung an verschiedenen
5 Stellen in die Reaktoreinheit zu leiten. Bei Verwendung mehrerer in Kaskade geschalteter Reaktoren kann es zweckmäßig sein, das gesamte Olefin in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann aber das Olefin auch auf die verschiedenen Reaktoren aufteilen.

- 10 Die Reaktionswärme wird durch innen- oder außenliegende Kühler abgeführt. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Umsetzung auch unter Rückfluß (Siedereaktoren) durchgeführt werden.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter möglichst vollständiger Umsetzung der Percarbonsäure vorgenommen. Im all-
15 gemeinen setzt man mehr als 95 Mol-% der Percarbonsäure um. Zweckmäßig ist es, mehr als 98 Mol-% Persäure umzusetzen.

Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Reaktion zwischen dem halogenalkylsubstituierten Olefin und der Persäure gelingt
20 es, Oxiranausbeuten von 90 % der Theorie und darüber, bezogen auf eingesetzte Percarbonsäure, zu erzielen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Destillation. Besonders vorteilhaft ist es, das Reaktionsgemisch vor der destillativen
25 Aufarbeitung zur Abtrennung der bei der Umsetzung gebildeten, der Percarbonsäure entsprechenden Carbonsäure mit Wasser zu extrahieren. Die Durchführung der Extraktion kann in den

üblichen Extraktoren, wie Mischer-Scheider, Siebbodenextraktoren, pulsierende Siebbodenkolonnen, Drehscheibenextraktoren oder Extraktionszentrifugen erfolgen.

- Bei einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird eine
- 5 etwa 20 Gew.-%ige Perpropionsäurelösung in 1,2-Dichlorpropan unter Rühren zu der dreifach-molaren Menge halogenalkylsubstituiertem Olefin, das auf 70°C thermostatisiert ist, gegeben. Die Perpropionsäurelösung enthält weniger als
- 10 10 ppm Mineralsäure; sie hat einen Wassergehalt, der unterhalb von 0,1 % liegt und weist einen Wasserstoffperoxyidgehalt von weniger als 0,3 % auf. Zur Komplexierung von Schwermetallionen wurde der Perpropionsäure vor der Umsetzung etwa 0,05 Gew.-% $\text{Na}_5(2\text{-Äthylhexyl})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ zugesetzt. Der Fortgang und das Ende der Reaktion werden kontrolliert, in-
- 15 dem man der Reaktionslösung in zeitlichen Abständen Proben entnimmt und titrimetrisch den noch vorhandenen Gehalt an Percarbonsäure bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und zur Entfernung der Propionsäure dreimal mit derselben Gewichtsmenge Wasser gewaschen.
- 20 Anschließend wird das propionsäurefreie Reaktionsgemisch fraktioniert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sämtliche Prozentangaben stellen, soweit nichts anderes gesagt wird, Gewichtsprozent dar.

Beispiel 1

- 5 Herstellung von 2-(1,2-Dichloräthyl)-oxiran aus 3,4-Dichlor-1-buten und Perpropionsäure.

In 55,87 g (0,447 Mol) 3,4-Dichlor-1-buten tropfte man bei 70°C unter Rühren 62,96 g (0,147 Mol) Perpropionsäure als 21 %ige Lösung in 1,2-Dichlorpropan. Nach Zutropfen wurde
10 noch weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann zeigte die titrimetrische Analyse einen Perpropionsäure-Umsatz von 95 %. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und gaschromatographisch analysiert. Wie die Analyse zeigte, wurde 2-(1,2-Dichloräthyl)-oxiran mit einer
15 Selektivität, bezogen auf eingesetzte Perpropionsäure, von 92,6 % gebildet.

Das Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung der Propionsäure mehrmals mit Wasser gewaschen, 1,2-Dichlorpropan abdestilliert und anschließend in einer 40 cm Füllkörper-Kolonne,
20 gefüllt mit 4 mm Glas-Raschingringen, fraktioniert. Es wurden 18,5 g 2-(1,2-Dichloräthyl)-oxiran mit einer Reinheit von 99,4 % isoliert.

Beispiel 2

- Herstellung von 2,3-Bis-(chlormethyl)-oxiran aus 1,4-Dichlor-
25 2-buten und Perpropionsäure.

Zu 55,2 g (0,4416 Mol) 1,4-Dichlor-2-buten wurden bei 70°C

63,97 g (0,147 Mol) Perpropionsäure als ca. 20 %ige Lösung in 1,2-Dichlorpropan zugetropft und anschließend bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit betrug der Persäure-Umsatz 94 %, nach 6 Stunden über 97 %.

- 5 2,3-Bis(chlormethyl)-oxiran wurde mit einer Selektivität, bezogen auf eingesetzte Perpropionsäure, von 94 % gebildet. Nach Entfernen der Propionsäure durch mehrmaliges Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser und anschließendes Abtrennen von 1,2-Dichlorpropan durch Destillation
- 10 wurden nach der Fraktionierung über eine 30 cm Füllkörperkolonne, gefüllt mit 4 mm Glasraschigringen, 19,0 g 2,3-Bis-(chlormethyl)-oxiran mit einer Reinheit von 99,9 % erhalten.

Beispiel 3

- 15 Kontinuierliche Herstellung von 2,3-Bis-(chlormethyl)-oxiran aus 1,4-Dichlor-2-buten und Perpropionsäure.

- Eine Lösung von Perpropionsäure in 1,2-Dichlorpropan, die mit einem Stabilisator vom Typ der im Handel erhältlichen Natriumsalze von mit langkettigen Alkoholen partiell ver-
- 20 esterten Polyphosphorsäuren versetzt ist, wurde mit 1,4-Dichlor-2-buten in einem als dreistufige Rührkesselkaskade ausgebildeten Reaktionssystem umgesetzt. Jeder der drei Rührkessel hatte ein Volumen von 9,4 l. Die Beheizung der Kessel erfolgte über im Kessel angebrachte Heizschlangen.
- 25 Alle drei Kessel wurden auf 70°C thermostatisiert.

Diesem Reaktionssystem wurden pro Stunde 2.137,5 g Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in 1,2-Dichlorpropan (4,75 Mol)

und 1.781,25 g (14,25 Mol) 1,4-Dichlor-2-buten zugeführt, was einer mittleren Verweilzeit von etwa 8 Stunden entsprach. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde die Perpropionsäure zu 94,2 % umgesetzt. Die Selektivität des gebildeten 2,3-Bis-(chlormethyl)-oxirans betrug 92 %, bezogen auf ein-
5 gesetzte Perpropionsäure.

Das hinter dem dritten Reaktor anfallende Reaktionsgemisch besaß im Mittel folgende Zusammensetzung: 35,6 % 1,2-Dichlorpropan, 31,4 % 1,4-Dichlor-2-buten, 15,7 % 2,3-Bis-(chlor-
10 methyl)-oxiran und 17 % Propionsäure. Dieses Gemisch wurde zur Abtrennung der Propionsäure in einer pulsierenden Siebbodenkolonne mit der zweifachen Menge Wasser extrahiert. Danach betrug der Restgehalt an Propionsäure weniger als 0,1 %. Das nach dieser Operation erhaltene Reaktionsgemisch wurde
15 in einer Destillationsstraße aufgetrennt. In einer ersten Kolonne wurde 1,2-Dichlorpropan in einer Menge von 1.395 g pro Stunde abdestilliert. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne, das im wesentlichen aus Ausgangsprodukt und Oxiran bestand, wurde in einer zweiten Kolonne unter vermindertem Druck auf-
20 getrennt. Als Kopfprodukt wurden pro Stunde 1.235 g 1,4-Dichlor-2-buten erhalten. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne wurde in einer dritten Kolonne unter vermindertem Druck von Hochsiedern befreit. Als Kopfprodukt wurden pro Stunde 606 g 2,3-Bis-(chlormethyl)-oxiran mit einer Reinheit von über 99,9 %
25 erhalten. Dem entspricht eine Ausbeute von 90,5 %, bezogen auf die in das Reaktionssystem eingesetzte Perpropionsäure.

Beispiel 4

Herstellung von 2,3-Bis-(brommethyl)-oxiran aus 1,4-Dibrom-2-buten und Perpropionsäure.

a) Bromierung von Butadien

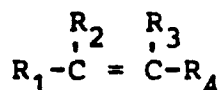
- 5 171,4 g (3,17 Mol) Butadien wurden in 400 ml n-Hexan gelöst. Bei -20°C wurden unter Rühren 314 g (1,964 Mol) Brom zugetropft. Nach Zutropfende wurden noch 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Es resultierten 380,4 g rohes Dibrombuten, wobei das Verhältnis 1,4-Dibrom-2-buten zu 3,4-Dibrom-1-buten etwa 2 : 1 war. Die Isolierung des 1,4-Dibrom-2-butens erfolgte durch Destillation.
- 10

b) Umsetzung von 1,4-Dibrom-2-buten mit Perpropionsäure

- 15 Zu 64,2 g (0,3 Mol) 1,4-Dibrom-2-buten wurde bei 70°C unter Rühren 45 g 20 %ige Perpropionsäure in 1,2-Dichlorpropan (0,1 Mol) getropft und noch weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit betrug der Persäure-Umsatz 93 %. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß das Epoxid mit einer Selektivität von 90,8 %, bezogen auf eingesetzte Perpropionsäure, gebildet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen zur Entfernung der Propionsäure mehrmals mit Wasser gewaschen und fraktioniert. Es wurden 20,3 g Epoxid erhalten.
- 20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von halogenalkylsubstituierten Oxiranen aus halogenalkylsubstituierten Olefinen und Per-carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes Monoolefin der allgemeinen
5 Formel

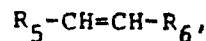


worin

- 10 R_1 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Monochlor- C_1 -bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 -bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_5 -bis C_7 -Cycloalkyl, Monobrom- C_5 -bis C_7 -Cycloalkyl, Dichlor- C_5 -bis C_7 -Cycloalkyl, Dibrom- C_5 -bis C_7 -Cycloalkyl bedeuten,
- 15 R_2 und R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl und Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl stehen, wobei die Reste
- 20 R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen der $C = C$ -Doppelbindung einen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können,
- 25

und wobei mindestens einer der Reste
 R_1 bis R_4 ein Chlor oder Brom enthaltender
 Alkyl- oder Cycloalkyl-Rest der genannten
 Art ist,

- 5 mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden
 Percarbonsäure in einem chlorierten, 1 bis 8 Kohlenstoffatome
 enthaltenden Kohlenwasserstoff bei einem Molverhältnis von
 Monoolefin zu Percarbonsäure von 1,1 : 1 bis 10 : 1 und bei
 einer Temperatur von 30°C bis 100°C umgesetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man
 als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes Monoolefin
 ein Olefin der Formel



worin

- 15 R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1 - bis C_5 -Alkyl,
 Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 -
 bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl
 oder Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl bedeuten,

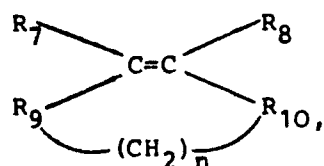
- 20 wobei die Reste R_5 und R_6 zusammen mit
 der Gruppe $CH=CH$ zu einem Ring verknüpft
 sein können,

- 25 und wobei mindestens einer der Reste R_5
 und R_6 Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl,
 Monobrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 -
 bis C_5 -Alkyl oder Dibrom- C_1 - bis C_5
 Alkyl bedeutet,

einsetzt.

- 24 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes Monoolefin ein Olefin der Formel



5 worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monochlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Monobrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl, Dichlor- C_1 - bis C_5 -Alkyl oder Dibrom- C_1 - bis C_5 -Alkyl bedeuten,

10

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander einen Methylen-, Chlormethylen-, Brommethylen-, 1,2-Dichlor-äthylen oder 1,2-Dibrommethylen-Rest darstellen,

15

n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, und wobei mindestens einer der Reste R_7 - R_{10} einen Chlor oder Brom enthaltenden Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylen-Rest der genannten Art darstellt,

einsetzt.

20

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes Monoolefin ein Olefin der Formel



worin

- 5 R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff,
C₁- bis C₅-Alkyl, Monochlor-C₁- bis
C₅-Alkyl, Monobrom-C₁- bis C₅-
Alkyl, Dichlor-C₁- bis C₅-Alkyl oder
Dibrom-C₁- bis C₅-Alkyl bedeuten,
wobei mindestens einer der Reste R_{11} und
 R_{12} für Monochlor-C₁- bis C₅-Alkyl,
Monobrom-C₁- bis C₅-Alkyl, Dichlor-C₁-
10 bis C₅-Alkyl oder Dibrom-C₁- bis C₅-
Alkyl steht,
einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man ein chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes Mo-
15 noolefin mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes
Olefin 1,4-Dichlor-2-buten einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes
Olefin 3,4-Dichlor-1-buten einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man als chloralkyl- oder bromalkylsubstituiertes
Olefin 1,4-Dibrom-2-buten einsetzt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Percarbonsäure Perpropionsäure einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Percarbonsäure Perisobuttersäure einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
daß man als chlorierten Kohlenwasserstoff Dichlorpropan
verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man die Umsetzung bei einem Molverhältnis von Olefin
zur Persäure wie 1,5 bis 3 : 1 durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung bei einer Temperatur von 60 bis 80°C
10 durchführt.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Umsetzungsprodukt zur Abtrennung der bei der
Umsetzung gebildeten, der Percarbonsäure entsprechenden
Carbonsäure durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit
15 Wasser vornimmt.



Europäisches
Patentamt

0000554
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0456

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 300 085 (INTEROX CHEM) * Seiten 14-16; Patentansprüche *	1-14	C 07 D 303/08 C 07 D 301/14
P	FR - A - 2 369 273 (PROPYLOX) * Seiten 17,18; Patentansprüche * & NL - A - 77 11685 & BE - A - 860 029 & DE - A - 2 747 762	1	
P	FR - A - 2 369 274 (PROPYLOX) * Seiten 19,20; Patentansprüche * & NL - A - 77 11681 & BE - A - 860 028 & DE - A - 2 747 761	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 D 303/08 C 07 D 301/14
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		19-10-1978	ALLARD